

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 541.183

Поступила в редакцию 07.06.2016
Received 07.06.2016**В. С. Комаров, В. В. Вашук***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***МЕТОД РАСЧЕТА УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МИКРОПОРИСТЫХ
И МИКРОМЕЗОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ**

Предложен метод расчета удельной поверхности микропор микромезопористых адсорбентов, основанный на принципиально новом подходе, который заключается в определении боковой поверхности поры, которую блокируют молекулы адсорбата, расположенные в ее поперечном сечении. Проведено обоснование метода и показана возможность его практического применения при оценке удельной поверхности пористых тел, содержащих микропоры. Показана ограниченность методов БЭТ для определения удельной поверхности микро- и микромезопористых материалов. Подчеркнута применимость метода БЭТ для исследований адсорбционных процессов в интервале относительных давлений адсорбатов 0,05–0,35.

Ключевые слова: микропоры, поперечное сечение микропоры, БЭТ, мономолекулярный слой, микро- и микромезопористые материалы.

V. S. Komarov, V. V. Vashuk*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***METHOD FOR CALCULATION OF SPECIFIC SURFACE OF MICROPOROUS
AND MICROMESOPOROUS ADSORBENTS**

Essentially new method of definition of specific surface of micropores of micromesoporous adsorbents based on determination of side surface of a pore which is blocked by adsorbate molecules placed in her cross-section is proposed. Justification of the method is carried out and an opportunity of its practical application at estimation of a specific surface of the porous bodies containing micropores is shown. Limitation of the BET methods for definition of a specific surface of microporous and micromesoporous materials is shown. It is emphasized, that applicability of the BET method for analysis of adsorption processes is restricted by the relative adsorbates pressure of 0.05–0.35.

Keywords: micropores, cross-section of micropore, BET, monomolecular layer, microporous and micromesoporous materials.

В работе [1] предложен новый метод определения поверхности микропористых адсорбентов. Важной особенностью сорбции таких пористых материалов, в отличие от адсорбции на поверхностных стенках широких пор, является их объемное заполнение при весьма низком относительном давлении паров адсорбата ($p/p_0 < 0,05$), при котором исключены основные предпосылки применения теории БЭТ для определения удельной поверхности. Характерная черта адсорбции на микропористых адсорбентах – существенное повышение энергии адсорбции, а соответственно и адсорбционных потенциалов в микропорах по сравнению с соответствующими значениями этих величин для крупнопористых, мезопористых или непористых адсорбентов одинаковой химической природы. Иначе говоря, молекулы, присутствующие в микропоре, приравниваются к молекулам, находящимся в состоянии сильного сжатия, которое отвечает гидростатическому давлению порядка нескольких сотен атмосфер. Метод БЭТ, как уже отмечали, хорошо реализуется в случае адсорбентов, лишенных микропор, где точность определения поверхности, как показано в работе [2], составляет 15–20 % в зависимости от упаковки молекул адсорбата в адсорбционном слое.

Отмеченные кардинальные различия адсорбционных явлений, протекающих в микропорах и на поверхности мезопор или непористых адсорбентов, требуют различных теоретических подходов для своего разумного описания и интерпретации. Все существующие теории физической адсорбции, несмотря на их кажущееся различие, исходят из одного и того же физического образа при описании адсорбции как на непористых, так и пористых адсорбентах, сводящегося к представлению о геометрической поверхности раздела фаз, на которой происходит адсорбция с образованием одного или нескольких последовательных адсорбционных слоев.

Решение данного, не столь простого вопроса требует иного взгляда на его суть и принципиально нового подхода при его решении.

В работе [1] показано, что число молекул адсорбата (N_m) в объеме микропор исследуемого образца можно определить путем деления объема микропор (V), определяемого из изотерм адсорбции при $p/p_0 = 0,05$, на объем молекулы адсорбата, который для азота равен 49 \AA^3 :

$$N_m = V/49 \text{ \AA}^3. \quad (1)$$

Зная количество молекул адсорбата, легко определить удельную поверхность микропор исследуемого образца, диаметр пор которого соизмерим с диаметром молекул адсорбата, т.е.

$$S_m = N_m \cdot 4\pi r^2, \quad (2)$$

где $4\pi r^2$ – поверхность, которую блокирует одна молекула адсорбата в соизмеримой поре, равная окружности посадочной площадки молекулы азота ($2\pi r$), умноженной на ее диаметр ($2r$).

Объем микропоры (V_m) в данном случае равен количеству молекул (N_m), умноженному на посадочную площадь молекулы азота (πr^2), которую она занимает в адсорбционном слое, и на ее диаметр ($2r$):

$$V_m = N_m \cdot 2\pi r^3. \quad (3)$$

Если при сопоставлении V_m с экспериментально найденным объемом микропор исследуемого образца (V) оказывается, что

$$V_m/V = X, \quad (4)$$

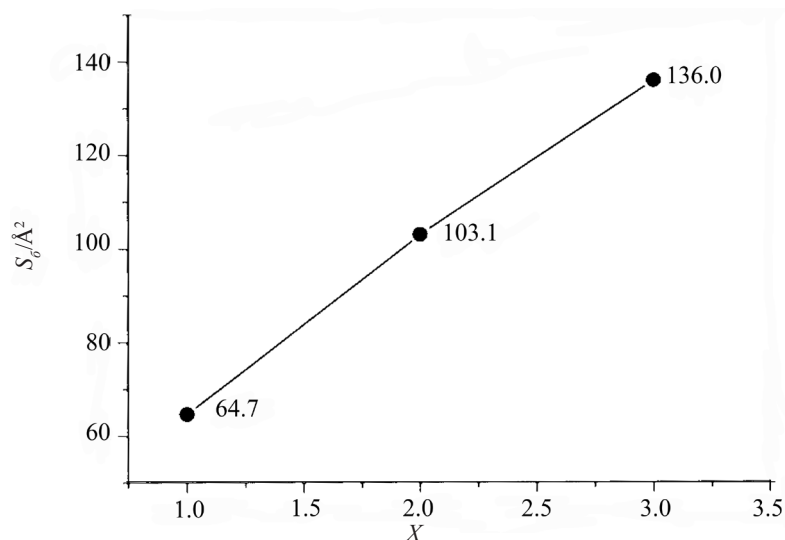
то на графиках изотерм адсорбции V_m по оси ординат будет расположен в X раз выше по сравнению с экспериментально найденным объемом микропор исследуемого образца (V). Это свидетельствует о том, что в составе микропор исследуемого образца присутствуют поры более крупных размеров, средняя из которых содержит в поперечном сечении X молекул адсорбата.

Определение удельной поверхности микропор исследуемых микро- и микромезопористых образцов, в данном случае заключается в определении боковой поверхности поры (S_6), которую блокируют X молекул адсорбата, расположенных в ее поперечном сечении, т.е.

$$S = N_m/X \cdot S_6, \quad (5)$$

где N_m/X – количество мономолекулярных слоев адсорбата в средней микропоре исследуемого образца.

Для нахождения S_6 , т. е. поверхности, которую блокируют X молекул адсорбата, содержащихся в поперечном сечении средней поры, воспользуемся графиком (рисунок), построенным на основе закономерности геометрической упаковки молекул адсорбата в порах различных размеров. На оси абсцисс (рисунок) указано количество молекул адсорбата (X), расположенных в поперечном сечении поры, а на оси ординат – боковая поверхность поры (S_6), которую они блокируют в данной поре исследуемого образца. С учетом этого имеются все необходимые сведения, которые позволяют с достаточной степенью достоверности рассчитать удельную поверхность микропор. Такой расчет, с одной стороны, существенно уточняет характеристику микромезопористых тел, а с другой – позволяет избежать ошибок при рекомендации пористых материалов в качестве адсорбентов и особенно в качестве носителей катализаторов.



Зависимость блокируемой поверхности микропоры X молекулами адсорбата, расположенными в ее поперечном сечении
Dependence of surface micropores lockable X adsorbate molecules arranged in its cross section

Расчет теоретической величины поверхности микропор предлагаемым методом проведен с использованием результатов ряда опубликованных работ по сорбции азота на силикагелях, а также углеродных адсорбентах, содержащих достаточно большой объем микропор. Структурные параметры указанных образцов, исследованных при сорбции азота объемным методом на адсорбционном анализаторе ASAP 2020 MP, представлены в таблице. Анализ результатов таблицы показывает, что указанные микропористые образцы обладают удельной поверхностью, которая существенно превышает удельную поверхность мезопор, действительная величина которых в зависимости от размера пор твердого тела колеблется в пределах 10–400 м²/г [3].

Адсорбционно-структурные характеристики пористых тел

Номер объема	Адсорбент	Удельная поверхность мезопор, м²/г	Структурные параметры, рассчитанные по предлагаемому методу		
			объем микропор, см³/г	удельная поверхность мезопор, м²/г	удельная поверхность микропор, м²/г*
1	SiO ₂	1173 [7]	0,434	247	5019
2	SiO ₂	996 [7]	0,345	127	3990
3	SiO ₂	1114 [7]	0,367	231	4244
4	SiO ₂	916 [8]	0,327	276	3782
5	SiO ₂	920 [9]	0,464	256	5366
Углеродные адсорбенты					
6	Уголь	1120 [10]	0,341	99,2	3943
7	Уголь	1420 [10]	0,436	175	5042
8	Уголь	1160 [10]	0,330	169	3816

П р и м е ч а н и е. * В расчете на микропоры с диаметром, сравнимым с размером X молекул азота.

Определение истинной составляющей удельной поверхности мезопор в микромезопористых адсорбентах дает возможность более объективно оценить их свойства, а главное – с высокой степенью достоверности рекомендовать их для практического использования в качестве адсорбен-

тов, катализаторов или носителей каталитически активных веществ. Приводимые в литературе адсорбционно-структурные параметры образцов часто не отражают их структурных характеристик. Поверхность мезопор бывает завышена в несколько раз, ошибочны и рекомендации по практическому использованию таких пористых материалов.

Отсутствие послойного заполнения поверхности и капиллярная конденсация паров в микропорах исключают применение адсорбционно-структурного метода А. В. Киселева [4] для интерпретации результатов сорбционных опытов. Кроме этого, для микропористых адсорбентов теряет физический смысл разнообразные модификации уравнения БЭТ, основанные на представлении об образовании в порах ограниченного числа адсорбционных слоев. Что касается адсорбентов смешанного типа, содержащих, как правило, микро- и мезопоры, то формальное применение к таким пористым материалам сорбционных методов приводит к существенно меньшим значениям эффективных радиусов пор. При этом определенные методом БЭТ удельные поверхности обычно в несколько раз превышают удельные поверхности адсорбционных пленок. Это объясняется тем, что к моменту начала капиллярной конденсации пара более мелкие поры адсорбента целиком заполнены в первичном адсорбционном процессе.

Удельная поверхность микромезопористого образца в данном случае, как показано в работе [1], может быть определена из сорбционного объема (v), заключенного между проекцией точки B на ось ординат и проекцией точки начала изотермы сорбции, соответствующей относительному давлению пара, равному 0,05. Иначе говоря, удельная поверхность такого образца равна количеству молекул адсорбата (азота), содержащегося в объеме (v), умноженному на величину его посадочной площадки ($16,2 \text{ \AA}^2$):

$$S_{\text{meso}} = \frac{v}{49 \text{ \AA}^3} 16,2 \text{ \AA}^2 \quad (6)$$

Метод БЭТ, реализация которого ограничена участком изотермы сорбции, заключенным между относительным давлением паров адсорбата, равным 0,05–0,3 (0,35), не может быть использован при структурной характеристике пористых тел с чрезвычайно малым размером пор. Адсорбция в таких пористых телах коренным образом отличается от адсорбции на поверхности стенок широких пор и на открытых поверхностях.

Молекулы адсорбата в таких узких порах подвергнуты действию притяжения со стороны окружающего твердого тела, т.е. находятся в состоянии сильного сжатия. Удельная поверхность таких микропористых материалов, согласно Оккерсе, не может быть экспериментально определена, если радиус микропор меньше 12 \AA [5].

Как следует из данных таблицы, удельные поверхности микромезопористых силикагелей, определенные по методу БЭТ и рассчитанные по предлагаемому методу, существенно отличаются друг от друга. Так, например, удельная поверхность мезопористых образцов 1, 2, 3 равна соответственно 1173, 996 и $1114 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как рассчитанная по предлагаемому методу равна соответственно 224, 231, $127 \text{ м}^2/\text{г}$. Разница между приводимыми литературными данными и предлагаемыми в данной работе будет увеличиваться или уменьшаться в зависимости от объема микропор, присутствующих в исследуемом образце: с увеличением объема микропор в составе исследуемого образца, разность будет увеличиваться и, наоборот, с уменьшением их объема результаты будут приближаться друг к другу. При отсутствии микропор удельные поверхности, определенные методом БЭТ и предлагаемым методом, будут практически равны между собой.

Наряду с этим хотелось бы отметить, что предлагаемый метод расчета удельной поверхности микропор не лишен и некоторых недостатков, связанных с наличием в объеме микропор, размер которых несколько больше диаметра молекулы адсорбата, но меньше размера диаметра его двух молекул. Дело в том, что в данном случае часть поверхности таких микропор не учитывается, что в некоторой степени сказывается на ее величине. Тем не менее, структурные характеристики микро- и микромезопористых образцов приближены к действительности как по структурным параметрам, так и по рекомендациям для их практического использования.

В заключение нам хотелось бы еще раз обратить особое внимание на границы применимости метода БЭТ. В настоящее время со всей определенностью можно утверждать, что понятие «удельная поверхность» имеет физический смысл только для адсорбентов, не обладающих микропорами, т. е. при условиях, позволяющих определить количество адсорбированного вещества для единицы массы адсорбента, необходимое для образования сплошного мономолекулярного слоя и наличия «молекулярной площадки», занимаемой молекулой в данном слое. Тем не менее, многие исследования отличаются некритическим отношением к использованию метода БЭТ для характеристики адсорбентов, которые не соответствуют ограничительным условиям данного метода, т. е. когда заведомо перестают выполняться исходные предпосылки теоретических моделей, лежащих в его основе.

Список использованных источников

1. Комаров, В. С. Метод определения поверхности микропор / В. С. Комаров // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 1. – С. 18–22.
2. Комаров, В. С. Определение удельной поверхности по адсорбции азота и сопоставление ее с геометрической поверхностью твердого тела / В. С. Комаров, С. В. Бесараб // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 1. – С. 23–25.
3. Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость / М. М. Дубин. – М., 1972. – 172 с.
4. Киселев, А. В. Корпускулярная структура адсорбентов-гелей / А. В. Киселев. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – С. 47–59.
5. Комаров, В. С. Синтез мезопористых силикагелей и определение их удельной поверхности / В. С. Комаров // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 3. – С. 17–21.
6. Okkerse, C. Submicroporous and macroporous silica / C. Okkerse. – Delft: Netherlands. – 1961.
7. О механизме формирования силикатных пористых мезофаз / В. Н. Романиков [и др.] // Кинетика и катализ. – 2010 – Т. 41, № 1. – С. 122–130.
8. Hao, N. MCM-41 mesoporous silica sheet with ordered perpendicular nanochannels for protein delivery and the assembly of Ag nanoparticles in catalytic applications / N. Hao, F. Tang, L. Li // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Vol. 218. – P. 223–227.
9. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials / D. Trong On [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 253, Is. 2. – P. 545–602.
10. Effect of the conditions of the matrix carbonization of sucrose on the structure and adsorption properties of mesoporous carbon materials / N. D. Lysenko [et al.] // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2008. – Vol. 44, Is. 6. – P. 374–379.

References

1. Komarov, V. S. (2016) «Method for determination of micropores' surface», Vestsi NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], no. 1, p. 18.
2. Komarov, V. S. (2016) «Determination of the specific surface by nitrogen adsorption and comparing it with the geometric surface of the solid», Vestsi NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], no. 1, pp. 23–25.
3. Dubinin, M. M. (1972) Adsorbtsiya i poristost' [Adsorption and porosity], Moscow, RU
4. Kiselev, A. V. (1958) «Corpuscular structure of gel adsorbents», Metody issledovaniya struktury vysokodispersnykh i poristyykh tel [Methods of studying the structure and highly porous bodies], Izdatel'stvo AN SSSR, Moscow, RU, pp. 47–59.
5. Komarov, V. S. (2015) «Synthesis of mesoporous silica gels and determination of their specific surface», Vestsi NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], no. 3, pp. 17–21.
6. Okkerse, C. (1961) «Submicroporous and Macroporous Silica», Abstract of Ph.D. dissertation, Technical University, Delft, Netherlands
7. Romannikov, V. N., Fenelonov, V. B., Nosov, A. V. and Derevyankin, A.Yu. (2010) «On the mechanism of silicate porous mesophase formation», Kinetika i kataliz [Kinetics and Catalysis], vol. 41, no. 1, pp. 122–130.
8. Hao, N., Tang, F. and Li, L. (2015) «MCM-41 mesoporous silica sheet with ordered perpendicular nanochannels for protein delivery and the assembly of Ag nanoparticles in catalytic applications», Microporous and Mesoporous Materials, vol. 218, pp. 223–227.
9. Trong On, D., Desplandier-Giscard, D., Danumah, C. and Kaliaguine, S. (2003) «Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials», Applied Catalysis A: General, vol. 253, no. 2, pp. 545–602.
10. Lysenko, N. D., Shvets, A. V., Yaremov, P. S. and Il'in, V. G. (2008) «Effect of the conditions of the matrix carbonization of sucrose on the structure and adsorption properties of mesoporous carbon materials», Theoretical and Experimental Chemistry, vol. 44, no. 6, pp. 374–379.

Информация об авторах

Комаров Владимир Семенович – академик, д-р хим. наук, проф., гл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarov.vladimir.s@gmail.com.

Вашук Владимир Васильевич – д-р хим. наук, зав. лаб. магниевых соединений. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vladimir_vashook@yahoo.com.

Information about the authors

Vladimir Sem'enovich Komarov – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (Surganov str., 9/1, 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarov.vladimir.s@gmail.com.

Vashook Vladimir Vasil'evich – D. Sc. (Chemistry), Head of Laboratory of magnesium compounds. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (Surganova str., 9/1, 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladimir_vashook@yahoo.com.

Для цитирования

Комаров, В. С. Метод расчета удельной поверхности микропористых и мезопористых адсорбентов / В. С. Комаров, В. В. Вашук // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 4. – С. 24–29.

For citation

Komarov V. S., Vashuk V. V. Method for calculation of specific surface of microporous and mesoporous adsorbents. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2016, no. 4, pp. 24–29.